525,032

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

18 FEB 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年3 月4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018732 A1

(51) 国際特許分類[7]: C23F 11/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/010220

(22) 国際出願日: 2002 年9 月30 日 (30.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-239045 2002 年8 月20 日 (20.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 有限会社ジーエムシー (GMC CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒540-0031 大阪府 大阪市 中央区北浜東２－１６ 日刊工業新聞社大阪支社ビル７階 Osaka (JP).

(71) 出願人 および
(72) 発明者: 栗本 有康 (KURIMOTO,Yuko) [JP/JP]; 〒532-0002 大阪府 大阪市 淀川区東三国２丁目１０番１１－１１０号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 和夫 (KOBAYASHI,Kazuo) [JP/JP]; 〒570-0096 大阪府 守口市 外島町２－８－１０６ Osaka (JP).

(74) 代理人: 中井 信宏 (NAKAI,Nobuhiro); 〒540-0031 大阪府 大阪市 中央区北浜東２－１６ 日刊工業新聞社大阪支社ビル７階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ANTICORROSIVE

(54) 発明の名称: 防錆剤

(57) Abstract: An anticorrosive which combines the same easiness as coating with the same superior properties as metal spraying. Flaky particles of zinc and aluminum produced with a stamping mill are introduced as fine inorganic metal particles into a modified silicone resin solution to produce the anticorrosive. A silane type silicone resin is used for the modified silicone resin solution. For example, a solution comprising a mixture of an organosilane type silicone resin and an oligomeric silane coupling agent or the like is used.

(57) 要約: 塗装方法と同様の簡便さと金属溶射方法と同等の優位特性を発揮することができる防錆剤である。スタンピングミルで製造することによって鱗箔状に形成された無機微粉金属としての亜鉛及びアルミニウムを変性シリコーン樹脂溶液に混入調製して製造する。変性シリコーン樹脂溶液には、シラン系のシリコーン樹脂を使用し、例えばオルガノシラン系シリコーン樹脂にオリゴマー型シランカップリング剤等の混入溶液を用いる。

WO 2004/018732 A1

明 細 書

防錆剤

技術分野

この発明は、防錆剤に関し、特に塗装方法と同様の簡便さと金属溶射方法と同様の優位特性を発揮することができるようにしたものに関する。

背景技術

従来、鉄鋼材の防食（防錆）方法には、塗料や他の有機材料による表面被覆によって酸素、硫化物、ハロゲン化物等との接触を遮断する塗装方法、溶融亜鉛に被処理物を一定時間浸漬させ亜鉛を付着形成させる亜鉛鍍金方法、亜鉛・アルミニウムを溶かして鉄鋼構造物表面に複合皮膜として付着させ犠牲陽極反応を利用することにより、この形成被膜の厚さに応じて経年酸化を抑制し耐久性を向上するようにした金属溶射方法等がある。

上記した従来から実施されている防食方法には、下記のような各種問題点があった。すなわち、塗装方法では、有機溶剤塗装であるため、硬度が不足し、表面の損傷や損耗による傷が原因となって空気と金属表面との遮断機能が劣化し、風化や紫外線劣化、外損傷等による腐食が発生するという問題点があった。

亜鉛鍍金方法では、１０年程度の耐食性能があるものの、実施のためには浸漬のための大型プラントが必要であり、既設鉄鋼構造物のメンテナンスには適応できないという問題点があった。また、薄板鋼板や長尺鋼材には溶融温度と浸漬プールの問題からも適用できなかった。最近では亜鉛アルミニウムの合金鍍金の技術確立も進んできているが、結局セラミック炉等の設備にコストがかかり、経済的な面からも問題があるとともに、亜鉛・アルミニウムの合金鍍金では、亜鉛とアルミニウムの冷却速度の違いにより、アルミニウムの結晶粒の大きさが異なる

ため、いわゆる粒界面の腐食等が生じやすいという特性上の問題があった。

さらに、金属溶射方法では、犠牲陽極反応により内部の金属を保護するため、亜鉛鍍金以上の耐性を発揮するものの、金属溶射のための機械装置（溶射ガン、電源装置、送風装置、線材巻取り送出し装置、溶射延長コード等）が必要であり、施工効率は職人の技術による決定要素もあって、１日の施工面積が３０ｍ^2程度で、装置の搬入･整備の負担が大きいことからみても、採算面での検討を必要とし、既設構造物への溶射や狭隘な構造部分への施工には困難性があるといった問題点があった。また、亜鉛・アルミニウムを溶かして被処理物の表面に強制的に付着させるためには、鉄鋼構造物表面にショットブラストを施したり、粗面形成剤を用いてアンカー効果を発揮させるといった前処理が必要であった。

そこで、本発明は、従来の防食方法の利点を活かしつつ、上記した問題点を解消することができる防錆剤、すなわち、塗装方法と同様の簡便さと金属溶射方法と同等の優位特性を発揮することができる防錆剤の提供を課題とする。

発明の開示

本発明は上記課題を解決するため、次のような構成を採用した。すなわち、本発明にかかる防錆剤は、鱗箔状に形成された亜鉛及びアルミニウムを変性シリコーン樹脂溶液に混入調製してなることを特徴としている。

このように、変性シリコーン樹脂溶液に鱗箔状に形成された亜鉛及びアルミニウムを混入させ防錆剤として調製すると、変性シリコーン樹脂溶液の有する反応性の異なる２種類の官能基のうちの１つが鱗箔状の亜鉛とアルミニウムに対してそれぞれの水酸基分子同士が加水分解されて化学結合し、部分的に縮合して鱗箔状の亜鉛とアルミニウムがバインダ状に混入した状態（Ａｌ－Ｏ－Ｓｉ－ＯＲ等の化学結合状態）となる。この状態で鉄鋼構造物の表面に塗布すると、変性シリコーン樹脂溶液の他の官能基が鉄鋼構造物表面のＦｅ水酸基と結合し加水分解さ

れ、水素結合的に吸着し、その後乾燥していくと脱水縮合反応により強固に化学結合（Ｆｅ－Ｏ－Ｓｉ－ＯＲ）する。かかる作用により、鉄鋼構造物表面に鱗箔状の亜鉛・アルミニウムのバインダ層が結果的に異種金属結合した状態で形成される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。本発明にかかる防錆剤は、鱗箔状に形成された無機微粉金属としての亜鉛及びアルミニウムを変性シリコーン樹脂溶液に混入調製して製造される。これら鱗箔状に形成される亜鉛及びアルミニウムの大きさは、１５０～３００メッシュが好ましいが、亜鉛及びアルミニウムともに１８０メッシュのものが本防錆剤中に年輪状に交互に積層されることになるのでより好ましい。亜鉛とアルミニウムの微粉末は、アトマーズ法や電界法よらず、スタンピングミルで製造することによって鱗箔状に形成しており、より金属結晶が微細化されている。これらが年輪状に交互に積層されることによって、アルミニウムの標準単極電位が－１．６６２Ｖ、亜鉛の標準単極電位－０．７６２Ｖ、鉄の標準単極電位が－０．４４７Ｖであるから、これら相互間に電位差が発生し、犠牲陽極効果による防錆効果に最適となる。

また、鱗箔状に形成された亜鉛及びアルミニウムを変性シリコーン樹脂溶液に混入する際には、鱗箔状の亜鉛及びアルミニウムに付着している他の物質、例えば、ステアリン酸等の物質を除去精製しておく必要がある。かかる処置は、無機溶液混入時に過剰化学反応を抑えるためである。

本防錆剤の変性シリコーン樹脂溶液には、シラン系のシリコーン樹脂が使用されており、例えばオルガノシラン系シリコーン樹脂にオリゴマー型シランカップリング剤等の混入溶液が適している。

具体的には、硬化触媒を含有する脱メタノール硬化型メチル系シリコーン樹脂

溶液（３官能性を持つオルガノシルセスキオキサンを基本骨格とするシリコーン樹脂を基本構成とする）のオルガノシランや、反応基アルコキシ基（Ｓｉ－ＯＲ）のメトキシ基を含有するアルコキシオリゴマーをそれぞれ単独で使用したり、両樹脂を同時に使用するほか、これらの樹脂にアルミニウムアルコキシドＡｌ（ＯＲ）$_3$を混ぜたり、さらにアルコール類を混合する等の色々な組み合わせ混合溶液で構成されている。更に、各溶液と微粉金属の化学反応及び塗装性を考慮し、溶液の粘度は２５℃において２２～２５mm^2／Ｓが最適であり、かかる粘度調整により塗料化しやすくなる。

このように、変性シリコーン樹脂溶液に鱗箔状に形成された亜鉛及びアルミニウムを混入させ防錆剤として調製すると、変性シリコーン樹脂溶液の有する反応性の異なる２種類の官能基のうちの１つが鱗箔状の亜鉛とアルミニウムに対してそれぞれの水酸基分子同士が加水分解されて化学結合し、部分的に縮合して鱗箔状の亜鉛とアルミニウムがバインダ状に混入した状態（Ａｌ－Ｏ－Ｓｉ－ＯＲ等の化学結合状態）となる。

この状態で鉄鋼構造物の表面に塗布すると、変性シリコーン樹脂溶液の他の官能基が鉄鋼構造物表面のＦｅ水酸基と結合し加水分解され、水素結合的に吸着し、その後乾燥していくと脱水縮合反応により強固に化学結合（Ｆｅ－Ｏ－Ｓｉ－ＯＲ）する。かかる作用により、鉄鋼構造物表面に鱗箔状の亜鉛・アルミニウムのバインダ層が結果的に異種金属結合した状態で形成され、いわゆる鉄表面に亜鉛･アルミニウムがアルコキシオリゴマーの架橋反応により３次元的に交互に積層した状態に架橋されることになり、通電性を発揮して犠牲陽極機能も発揮することになる。また、亜鉛とアルミニウムの微粉末は鱗箔状に形成されているので、より微細化された亜鉛とアルミニウムとが単一金属で交互に積層した状態で結合すると、粒界面における腐食等も生じなくなる。

本発明にかかる防錆剤は、上記したように構成されるので、鉄鋼構造物の表面

に対して塗料のように塗布することができるとともに、通電性のある無機硬質な化学結合を鉄鋼構造物表面で起こすため、金属溶射方法による表面処理と同様の防錆機能を発揮することができる。また、塗料と同様の作業性により金属溶射の際に必要な機械装置等が不要になり、既設構造物や狭隘な構造部分への施工についても容易に行うことができる。また、装置類が不要なほか、亜鉛・アルミニウムを溶かして被処理物の表面に強制的に付着させるためのショットブラストや粗面形成剤を用いてアンカー効果を発揮させるといった前処理も不要であり、コスト的にも優れたものになる。

産業上の利用可能性

上記説明から明らかなように、本発明による防錆剤は、塗装方法と同様の簡便さで金属溶射方法と同等の犠牲陽極特性を発揮することができるとともに、亜鉛・アルミニウムを溶かして被処理物の表面に物理的に強制的に付着させるものではなく、化学結合によって異種金属を単一金属のまま結合させるため、外部からの応力によって生じる歪みなどで剥離することもなくその耐性を大幅に向上することもできる。

請 求 の 範 囲

1．鱗箔状に形成された亜鉛及びアルミニウムを変性シリコーン樹脂溶液に混入調製してなることを特徴とする防錆剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/10220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C23F11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C23F11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-35686 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 05 February, 2002 (05.02.02), (Family: none)	1
A	JP 2001-124303 A (Shikoku Electric Power Co., Inc.), 11 May, 2001 (11.05.01), (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 March, 2003 (24.03.03)	08 April, 2003 (08.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／１０２２０

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷ Ｃ２３Ｆ　１１／００

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷ Ｃ２３Ｆ　１１／００

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	ＪＰ　２００２－３５６８６　Ａ　（大日本塗料株式会社）２００２．０２．０５（ファミリーなし）	1
A	ＪＰ　２００１－１２４３０３　Ａ　（四国電力株式会社）２００１．０５．１１（ファミリーなし）	1

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０３．０３	０８．０４．０３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員） 鈴　木　正　紀　印　　４Ｅ　８５２０ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２４

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）